

PHOTORESIST STRIPPING LIQUID COMPOSITION

Patent number: JP11316464
Publication date: 1999-11-16
Inventor: ISHIKAWA NORIO; SUGA MASANORI; MORI KIYOTO
Applicant: KANTO KAGAKU
Classification:
- international: **C11D3/20; C11D3/33; G03F7/42; H01L21/027; H01L21/308; C11D3/20; C11D3/26; G03F7/42; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/42; C11D3/20; C11D3/33; H01L21/027; H01L21/308**
- european:
Application number: JP19990039450 19990218
Priority number(s): JP19990039450 19990218; JP19980062031 19980227

Report a data error here

Abstract of JP11316464

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the removability with respect to the residue of a photoresist by incorporating a polycarboxylic acid and/or its salt selected from aliphatic polycarboxylic acids, their salts, aminopolycarboxylic acids and their salts as an effective component and by incorporating no organic solvent. **SOLUTION:** This photoresist stripping liquid composition contains one or more kinds of polycarboxylic acids and/or their salts selected from aliphatic polycarboxylic acids, their salts, aminopolycarboxylic acids and their salts as an effective component but does not contain an organic solvent. The composition is applied for removing the residue of a resist on a circuit material, comprising Al-Si-Cu or an a ferroelectric substance comprising titanate zirconate(PZT). As the suitable aliphatic polycarboxylic acids are preferably dicarboxylic acids such as oxalic acid, malonic acid and succinic acid and a di- or tricarboxylic acid having hydroxyl groups such as tartaric acid, malic acid or citric acid.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-316464

(43) 公開日 平成11年 (1999) 11月16日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I	
G03F 7/42		G03F 7/42	
C11D 3/20		C11D 3/20	
3/33		3/33	
H01L 21/027		H01L 21/308	E
21/308		21/30	B
		572	
		審査請求 未請求 請求項の数6	OL (全6頁)

(21) 出願番号	特願平11-39450	(71) 出願人	591045677 関東化学株式会社 東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号
(22) 出願日	平成11年 (1999) 2月18日	(72) 発明者	石川 典夫 埼玉県草加市稲荷1-7-1 関東化学株式会社中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平10-62031	(72) 発明者	須賀 正典 埼玉県草加市稲荷1-7-1 関東化学株式会社中央研究所内
(32) 優先日	平10 (1998) 2月27日	(72) 発明者	森 清人 埼玉県草加市稲荷1-7-1 関東化学株式会社中央研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 葛和 清司 (外1名)

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト剥離液組成物

(57) 【要約】

【課題】 半導体回路素子の製造工程におけるドライエッチングおよびレジストアッシング後のレジスト残留物を良好に除去し、かつ各種金属材料に対する腐食性のないフォトレジスト剥離液組成物の開発。

【解決手段】 脂肪族ポリカルボン酸及びその塩並びにアミノポリカルボン酸及びその塩から選択される1種又は2種以上のポリカルボン酸及び/又はその塩を有効成分として含有し、有機溶剤を含有しないことを特徴とするフォトレジスト剥離液組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】脂肪族ポリカルボン酸及びその塩並びにアミノポリカルボン酸及びその塩から選択される1種又は2種以上のポリカルボン酸及び/又はその塩を有効成分として含有し、有機溶剤を含有しないことを特徴とするフォトレジスト剥離液組成物。

【請求項2】脂肪族ポリカルボン酸が、シュウ酸、マロン酸、酒石酸、リンゴ酸、コハク酸及びクエン酸から選択される1種又は2種以上であることを特徴とする、請求項1に記載のフォトレジスト剥離液組成物。

【請求項3】アミノポリカルボン酸が、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸2アンモニウム塩及びN-(2-ヒドロキシエチル)-N,N',N'-エチレンジアミン三酢酸から選択される1種又は2種以上であることを特徴とする、請求項1に記載のフォトレジスト剥離液組成物。

【請求項4】有効成分としてシュウ酸及びエチレンジアミン四酢酸を含有することを特徴とする、請求項1に記載のフォトレジスト剥離液組成物。

【請求項5】Al-Si-Cuからなる配線材料又はチタン酸ジルコン酸塩(PZT)からなる強誘電体上のレジスト残留物を除去するのに用いられることを特徴とする、請求項1~4のいずれかに記載のフォトレジスト剥離液組成物。

【請求項6】アッシング処理後の堆積ポリマーを除去するのに用いられることを特徴とする、請求項1~5のいずれかに記載のフォトレジスト剥離液組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はフォトレジスト剥離液組成物、更に詳しくは半導体回路素子の製造における絶縁膜や配線材料、キャパシタ、電極材料のドライエッチング後のレジスト残留物を除去するためのフォトレジスト剥離液組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ドライエッチングは半導体回路素子の製造工程において絶縁膜、配線材料等のパターン形成に用いられる最も重要な技術である。ドライエッチングプロセスはスパッタやCVD、回転塗布法などにより成膜した基板上にフォトレジストを塗布、露光、現像によりパターンを形成し、次ぎに該フォトレジストをマスクとして反応性ガスを用いたドライエッチングにより絶縁膜や配線パターンを形成するプロセスである。このパターン化の後、アッシングを行い、マスクとして用いたフォトレジストを灰化除去後にさらに一部残留しているレジスト残渣を剥離液により除去するのが通常である。

【0003】ドライエッチング後のフォトレジスト残留物は、従来一般に使用されている有機溶剤とアルカノールアミンを組み合わせた剥離液では完全に除去することはできない(例えば、特開平5-281753号公報；

米国特許第5480585号)。その原因は、アッシング後のレジスト残留物の一部が被エッチング材料とともに無機化しているためと考えられる。そこで、ドライエッチング後のフォトレジスト残留物の除去技術としてフッ素系化合物を含有するもの(特開平7-201794号公報；欧州特許公開第662705号)、ヒドロキシルアミンを含有するもの(米国特許第5334332号明細書)、第4級アンモニウム化合物を含有するもの(特開平8-262746号公報；米国特許第5567574号)などのフォトレジスト剥離液が提案されている。しかし、これらの剥離液は、配線材料を腐食するため、イソプロピルアルコールなどの有機溶剤によるリンスを行うことが必要であったり、レジスト残留物を完全に除去するためには高温での処理が必要となる。更にこれらの剥離液はその数10%ないし100%が有機化合物で調製されており、有機溶剤によるリンスが必要であることも含めて、有機化合物による環境への影響が懸念されている。

【0004】一方、半導体素子は近年バリアメタルや強誘電体材料等の新しい金属材料が配線材料等として用いられるようになり使用される材料の多様化とともに、ドライエッチング後のフォトレジスト残留物の内容も多様化している。除去液に求められるものはフォトレジスト残留物の除去性と周辺材料を腐食しないことである。しかしながら、強誘電体材料であるチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)は先に引用したフッ素化合物や無機酸によりエッチングされるためにその使用が制限される。また、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)などの強アルカリ液によって除去する方法も提案されている(特開平8-222574号公報)が、一方でバリアメタルのひとつであるチタンナイトライドはアルカリ側でエッチングされやすく、また、最近低誘電率のため層間絶縁膜として注目されている水素化シルセスキオキサン(Hydrogen Silsesquioxane:HSQ)は、膜変成(Si-H基がSi-OHに変化し誘電率が上がる)を起こすためいずれもアルカリ液は使用できない。すなわち、PZTとチタンナイトライドやHSQが共存する素子に対してはTMAHは使用できない。以上のように従来の技術ではその使用目的により制限されるため今後の半導体素子の製造プロセスに必要な種々の材料に対しそれぞれの特性に合った剥離液を組み合わせて用いる必要が生じる。そのため、種々の材料が積み重なった積層膜を処理する場合、材料毎に別の剥離液槽が必要となり、製造プロセスやラインの設計、ランニングコストの面からみて大きなマイナスとなる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、種々の金属材料を用いた半導体回路素子の製造工程において、ドライエッチング後のフォトレジスト残留物に対し、その除去性に優れ、かつ配線材料などへの腐食性が

なく、水リンス可能な剥離液組成物を開発することにある。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、脂肪族ポリカルボン酸及びその塩あるいはアミノポリカルボン酸及びその塩を単独または併用して含有せしめた剥離液は、フォトレジスト残留物の除去性に優れ、かつ配線材料やバリアメタルなどの金属材料に対する腐食性がなく、処理後水リンスすることも可能であるという優れた特性をもつことを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 7 】すなわち、本発明は、脂肪族ポリカルボン酸及びその塩並びにアミノポリカルボン酸及びその塩から選択される 1 種又は 2 種以上のポリカルボン酸及び/又はその塩を有効成分として含有し、有機溶剤を含有しないことを特徴とするフォトレジスト剥離液組成物に関する。本発明により、従来のものに比べドライエッチング後のフォトレジスト残留物に対する除去性ははるかに優れ、かつ金属材料に対する腐食性がなく、また有機溶剤による環境への影響のないフォトレジスト剥離液組成物を提供することができる。本発明のひとつの態様は、シュウ酸、マロン酸、酒石酸、リンゴ酸、コハク酸及びクエン酸から選択される 1 種又は 2 種以上の脂肪族ポリカルボン酸及び/又はその塩を有効成分として含有することを特徴とするフォトレジスト剥離液組成物である。本発明の他の態様は、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸二アンモニウム塩または N - (2 - ヒドロキシエチル) - N , N ' , N ' - エチレンジアミン三酢酸から選択された 1 種又は 2 種以上のアミノポリカルボン酸及び/又はその塩を有効成分として含有することを特徴とするフォトレジスト剥離液組成物である。さらに本発明のひとつの態様は、本発明によるフォトレジスト剥離液組成物を Al - Si - Cu からなる配線材料又はチタン酸ジルコン酸塩 (P Z T) からなる強誘電体上のレジスト残留物の除去に適用することに関する。さらに本発明の別の態様は、本発明によるフォトレジスト剥離液組成物をアッシング処理後の堆積ポリマーの除去に適用することに関する。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】以下、本発明の態様をより詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明に係る剥離液に用いられる好適な脂肪族ポリカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸等のジカルボン酸類、酒石酸、リンゴ酸またはクエン酸のようなヒドロキシル基を持つジカルボン酸又はトリカルボン酸が挙げられる。また、脂肪族ポリカルボン酸の塩も使用することもできるが、金属塩は半導体素子の製造には望ましくなく、通常アンモニウム塩が用いられる。アミノポリカルボン酸及びその塩としては、エチレンジアミン四酢酸 (E D T A) 、エチレンジアミン四酢酸 2 アン

モニウム塩、トランス-1, 2 - シクロヘキサンジアミン四酢酸 (C y D T A) 、ニトリロ三酢酸 (N T A) 、ジエチレントリアミン五酢酸 (D T P A) 、 N - (2 - ヒドロキシエチル) - N , N ' , N ' - エチレンジアミン三酢酸 (E D T A - O H) 等の化合物及びその塩を挙げることができる。脂肪族ポリカルボン酸としてシュウ酸、マロン酸は、低温での除去性が優れているため特に好ましい化合物である。

【 0 0 0 9 】これらの脂肪族ポリカルボン酸は、塩酸などの無機酸類と異なり金属に対する腐食性がほとんどなく、更にカルボキシル基を 2 つ以上持つためにキレート作用により金属酸化物に対し優れた溶解力を奏するものと考えられる。ドライエッチング後のフォトレジスト残留物は、材料のエッチング時に生成した配線材料等とガスとの反応生成物が更に酸素プラズマ処理によるアッシングにより生成した酸化物が主体となっており、そのため、これらの酸化物主体のフォトレジスト残留物はポリカルボン酸及びその塩の使用により良好に除去される。脂肪族ポリカルボン酸またはその塩の使用濃度は 0 . 0 1 ~ 3 0 w t % 範囲であり、好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 w t % 濃度である。一方、アミノポリカルボン酸またはその塩の使用濃度は 0 . 0 0 0 1 ~ 1 0 w t % 、好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 1 w t % 濃度である。ポリカルボン酸及びアミノポリカルボン酸の濃度は、剥離能力、経済性、更に結晶の析出の有無の観点から決定される。

【 0 0 1 0 】脂肪族ポリカルボン酸類またはアミノポリカルボン酸は単独もしくは複数組み合わせる用いることができる。特に、シュウ酸はそれ自体優れた除去性を示すが、エチレンジアミン四酢酸と組み合わせた剥離液は更に除去能力を向上し、処理温度を低くすることができるので好ましい使用態様である。

【 0 0 1 1 】本発明の剥離液はドライエッチング後の残留物の除去を目的とするものであり、基本的にはその水溶液として用いられる。未アッシングやハーフアッシング後、ジメチルスルホキシド、N - メチル-2 - ピロリジノン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジメチルイミダゾリジノン等の水溶性の有機溶剤と組み合わせ、使用する目的に応じて任意の配合比で調製して用いることも可能であるが、環境への配慮、さらにはレジスト残留物の除去性の観点からは有機溶剤を含有しないことが好ましい。このことは、とくにアッシング処理後のレジスト残留物の除去に際していえることである。

【 0 0 1 2 】本発明が適用対象とするフォトレジスト残留物は、配線材料、強誘電体、電極材料、バリアメタルなどをエッチング処理したもの、アッシング処理したものなどに適用することができるが、アッシング処理後の堆積ポリマーの除去に対しより効果的である。本発明のフォトレジスト剥離液組成物は、Al - Si - Cu、Al - Cu、W などの配線材料、チタン酸ジルコン酸鉛 (P Z T) 、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛 (P L Z

10

20

30

40

50

T)、タンタル酸ビスマストロンチウム(SBT)などの強誘電体、またイリジウム、酸化イリジウム、ルテニウム、酸化ルテニウムなどの電極材料、その他種々の金属材料に対して広く適用することができ、特に限定されるものではないが、Al-Si-Cuからなる配線材料、又はチタン酸ジルコン酸塩(PZT)からなる強誘電体上のレジスト残留物の除去にとくに適している。なお、脂肪族のカルボン酸においてカルボン酸基をひとつしか持たない蟻酸、酢酸などや、ポリカルボン酸のうちでも芳香族系のフタル酸などは、フォトレジスト残留物 10 に対して除去性を示さなかった。

【0013】次に、本発明の実施例を比較例とともに示し、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものでもない。

表1. 比較例の組成

	剥離液	リンス
比較例1	剥離液105(東京応化製)	イソプロピルアルコール2回、水洗
比較例2	剥離液105(東京応化製)	水洗のみ
比較例3	3.4 wt % 酢酸水溶液	水洗のみ
比較例4	3.4 wt % 蟻酸水溶液	水洗のみ

【0016】

【表2】

表2. 実施例の組成

	剥離液組成(重量%)		
	脂肪族ポリカルボン酸類	水	ジメチルホルムアミド
実施例1	シュウ酸 3.4	96.6	
実施例2	マロン酸 3.4	96.6	
実施例3	コハク酸 3.4	96.6	
実施例4	酒石酸 3.4	96.6	
実施例5	リンゴ酸 3.4	96.6	
実施例6	クエン酸 3.4	96.6	
実施例7	シュウ酸アモニウム 3.4	96.6	
実施例8	シュウ酸 0.34	99.66	
実施例9	シュウ酸 3.4 エチレンジアミン4酢酸アモニウム 0.01	96.59	
参考例1	シュウ酸 1.38	38.64	60.0
参考例2	マロン酸 3.0	27.0	70.0

【0017】

【表3】

【0014】1) 剥離液評価試験1. (Al-Si-Cu配線)

シリコンウェハ上に、フォトレジストをマスクとしてドライエッチング、酸素プラズマによるレジスト除去を行って形成したAl-Si-Cuの配線パターン上あるいはシリコンウェハ上のレジスト残留物を、表1及び表2に示す剥離液を用いて種々の温度で20分間処理し、リンス処理(イソプロピルアルコールおよび/または水)、乾燥を行った後、電子顕微鏡によりフォトレジスト残留物の除去性及びAl-Si-Cuに対する腐食性を調べた。その評価結果を表3に示す。

【0015】

【表1】

表 3

処理温度 (°C)	レジスト残留物除去性								Al-Si-Cu 腐食性							
	20	25	30	40	50	60	70	80	20	25	30	40	50	60	70	80
比較例 1	-	-	-	-	-	x	x	x	-	-	-	-	-	○	○	○
比較例 2	-	-	-	-	-	x	x	x	-	-	-	-	-	x	x	x
比較例 3	-	-	-	-	-	x	x	x	-	-	-	-	-	○	○	○
比較例 4	-	-	-	-	-	x	x	x	-	-	-	-	-	○	○	○
実施例 1	x	○	○	○	-	-	-	-	○	○	○	○	-	-	-	-
実施例 2	x	x	x	○	○	○	-	-	○	○	○	○	○	○	-	-
実施例 3	x	x	x	x	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	-
実施例 4	x	x	x	x	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	-
実施例 5	x	x	x	x	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	-
実施例 6	x	x	x	x	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	-
実施例 7	x	x	x	○	○	○	-	-	○	○	○	○	○	○	-	-
実施例 8	x	x	x	○	○	○	-	-	○	○	○	○	○	○	-	-
実施例 9	○	○	○	○	-	-	-	-	○	○	○	○	-	-	-	-
参考例 1	x	x	x	○	○	○	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○
参考例 2	x	x	x	x	x	x	x	○	-	-	-	-	○	○	○	○

注) : 除去性 ○ : 除去 x : 除去せず
 腐食性 ○ : 腐食なし x : あり - : 未検討

【0018】従来のフォトリソスト剥離液（比較例）ではレジスト残留物の除去が不完全であり、更に水洗によるリンスでは腐食の発生が見られた。酢酸や蟻酸のようなモノカルボン酸はレジスト残留物を除去しない。これに対して本発明に係る剥離液組成物は、各実施例に示すように良好な除去性を示し、シュウ酸剥離液は室温処理でも良好な除去性を示した。また、いずれにも配線材に対する腐食性は認められなかった。

【0019】2) 剥離液評価試験 2. (強誘電体材料チタン酸ジルコン酸鉛 : PZT)

シリコンウエハに形成した Pt 電極上に、チタン酸ジル

コン酸鉛 (PZT) のパターンをフォトリソストをマスクとして PZT をドライエッチングし、酸素プラズマによるアッシングを行ってフォトリソストを除去したウエハを、表 4 及び表 5 に示す剥離液を用いて種々の温度で 20 分間処理を行い、リンス処理（イソプロピルアルコールおよび／または水）および乾燥した後電子顕微鏡によりウエハ表面上のフォトリソスト残留物の除去性及び PZT に対する腐食性を調べた。その評価結果を表 6 にまとめて示す。

【0020】

【表 4】

表 4. 比較例の組成

	剥離液	リンス
比較例 5	剥離液 105 (東京応化製)	イソプロピルアルコール 2 回、水洗
比較例 6	ELM-C30 (三菱瓦斯化学製)	水洗のみ
比較例 7	3.4 wt % 酢酸水溶液	水洗のみ
比較例 8	3.4 wt % o-フタル酸水溶液	水洗のみ

【 0 0 2 1 】

【 0 0 2 2 】

【 表 5 】

【 表 6 】

表 5. 実施例の組成

	剥離液組成 (重量%)	
	ポリカルボン酸類/アミノポリカルボン酸	水
実施例 10	シュウ酸 3.4	96.6
実施例 11	シュウ酸 0.34	99.66
実施例 12	エチレンジアミン4酢酸27%モノ 0.1	99.9
実施例 13	N-(2-ヒドロキシエチル)-NN'-エチレンジアミン3酢酸 0.1	99.9
実施例 14	シュウ酸 3.4 エチレンジアミン4酢酸27%モノ 0.01	96.59

注) 各実施例のリンスは水のみで行った。

表 6

処理温度(℃)	レジスト残留物除去性							P Z T 腐食性						
	25	30	40	50	60	70	80	25	30	40	50	60	70	80
比較例 5	-	-	-	-	×	×	×	-	-	-	-	○	○	○
比較例 6	-	-	-	-	×	×	×	-	-	-	-	×	×	×
比較例 7	-	-	-	-	×	×	×	-	-	-	-	○	○	○
比較例 8	-	-	-	-	×	×	×	-	-	-	-	○	○	○
実施例 10	×	○	○	-	-	-	-	○	○	○	-	-	-	-
実施例 11	×	×	×	○	○	-	-	○	○	○	○	○	-	-
実施例 12	×	×	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 13	×	×	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 14	○	○	○	-	-	-	-	○	○	○	-	-	-	-

注) 除去性 ○: 除去 ×: 除去せず 腐食性 ○: 腐食なし ×: あり
-: 検討なし

【 0 0 2 3 】 表 6 から明らかなように、従来の剥離液やモノカルボン酸、芳香族カルボン酸では強誘電体材料 (P Z T) のドライエッチング後のレジスト残留物を除去できないが、本発明に係る剥離液は P Z T を腐食する

ことなく、レジスト残留物を良好に除去し得た。また、ポリカルボン酸とアミノポリカルボン酸との併用による効果も認められた。